

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122716

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
4/654	MFG	9053-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-255449

(22)出願日 平成4年(1992)9月1日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 油谷 亮

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 船橋 英雄

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

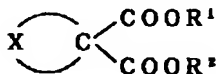
(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) (a) マグネシウム化合物と、(b)
一般式

【化1】



(R¹、R²はC₁~15の直鎖状又は分枝鎖状炭化水素
残基、XはC₂~20のケイ素を含んでもよい炭化水
素残基)で表わされる環状脂肪族のジエステル化合物
と、(c)チタン化合物とから成る固体触媒成分、

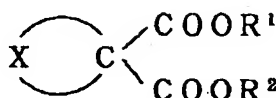
(B)有機アルミニウム化合物及び(C)Si-O-C
結合を有する化合物の組合せから成る触媒を用いて、オ
レフィン重合体を製造する方法である。

【効果】 高立体規則性のオレフィン重合体が高収率で
得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) マグネシウム化合物と、
(b) 一般式

【化1】



(式中のR¹ 及びR² はそれぞれ炭素数1～15の直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素残基で、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、Xはケイ素を含んでいてもよい炭素数2～20の炭化水素残基であって、Xを含む炭化水素環には置換基が導入されていてもよい) で表わされる環状脂肪族のジエステル化合物と、(c) チタン化合物とから成る固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物及び(C) Si-O-C結合を有する化合物の組合せから成る触媒を用いて、オレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】 Si-O-C結合を有する化合物が、一般式



(式中のR³ は環状又は分枝鎖状の炭化水素残基、R⁴ は環状、分枝鎖状又は直鎖状炭化水素残基、R⁵ は直鎖状炭化水素残基、nは2又は3である) で表わされる有機ケイ素化合物である請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

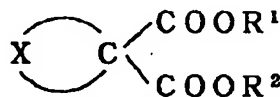
【請求項3】 マグネシウム化合物が、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン又はハロゲン含有化合物あるいはその両方との反応生成物である請求項1又は2記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン重合体の製造方法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は高立体規則性のオレフィン重合体を高収率で製造する方法に関するものである。

【0002】



(式中のR¹ 及びR² はそれぞれ炭素数1～15の直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素残基で、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、Xはケイ素を含んでいてもよい炭素数2～20の炭化水素残基であって、Xを含む炭化水素環には置換基が導入されていてもよい) で表わされる環状脂肪族のジエステル化合物と、(c) チタン化合物とから成る固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物及び(C) Si-O-C結合を有する化合物の組合せから成る触媒を用いて、オレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

* 【従来の技術】 従来、オレフィン重合体の製造においては、チーグラ系触媒を用いてオレフィンを重合させることが広く行われている。そして、高活性の触媒や高立体規則性の重合体を得るために、これまで該チーグラ系触媒の改良が種々試みられている。

【0003】 例えば、高立体規則性重合体を高収率で得る方法として、マグネシウム化合物、チタン化合物及びフタル酸ジエステルなどの芳香族カルボン酸ジエステルを内部電子供与体として含有する固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物とSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物とを組み合わせた触媒を用いるオレフィンの重合方法が知られている(特開昭54-94590号公報)。この内部電子供与体としては、通常芳香族エステルが用いられているが、最近非芳香族ジエステル化合物も有効であることが明らかにされている(特開平3-124705号公報、特開平3-168207号公報)。

【0004】 しかしながら、これらの方法は、高立体規則性重合体を高収率で得るには必ずしも十分に満足するものではなく、より一層の改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、高立体規則性重合体を高収率で得るためのオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、触媒として、マグネシウム化合物と特定の環状脂肪族のジエステル化合物とチタン化合物とから成る固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物及びSi-O-C結合を有する化合物を組み合わせたものを用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(A) (a) マグネシウム化合物と、(b) 一般式

【化2】

(I)

40※ 【0008】 本発明方法における触媒に用いられる

(A) 成分の固体触媒成分は、(a) マグネシウム化合物と(b) 環状脂肪族のジエステル化合物と(c) チタン化合物とから成るものであって、(a) 成分のマグネシウム化合物としては、例えば、塩化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシ

ウム、アルキルマグネシウムハライド並びに有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物などとの反応物が使用できる。

【0009】これらのマグネシウム化合物の中でも、マグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。

【0010】さらに、本発明においては、マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン又はハロゲン含有化合物あるいはその両方との反応生成物も好ましく用いることができる。この場合、触媒活性、立体規則性、チタン担持量がより向上し、かつより良好なモルフォロジーを有するポリマー粉末が得られる。この際用いられる金属マグネシウムの形状については特に制限はなく、任意の形状の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状のいずれのものも用いることができる。また、この金属マグネシウムの表面状態についても特に制限はないが、表面に酸化マグネシウムなどの被膜が形成されていないものが有利である。

【0011】このアルコールについては特に制限はないが、炭素数1〜6の低級アルコール、特にエタノールは、触媒性能を向上させる固体触媒分を与えるので好適である。このアルコールの純度や含水量についても特に制限はないが、含水量の多いアルコールを用いると、金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成されるので、含水量が1重量%以下、特に2000ppm以下のアルコールを用いるのが遊離である。より良好なモルフォロジーを有するマグネシウム化合物を得るためには、水分は少なければ少ないほどよい。

【0012】ハロゲンの種類については特に制限はないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。一方、ハロゲン含有化合物の種類についても特に制限はなく、ハロゲン原子を分子中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限はないが、塩素、臭素及びヨウ素が好適である。また、ハロゲン含有化合物の中では、特にハロゲン含有金属化合物が好ましい。

【0013】このようなハロゲン含有化合物の具体例としては、 $MgCl_2$ 、 MgI_2 、 $Mg(OEt)Cl$ 、 $Mg(OEt)I$ 、 $MgBr_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 、 KBr などが挙げられるが、これらの中で特に $MgCl_2$ 及び MgI_2 が好適である。これらの状態、形状、粒度などについては特に制限はなく、例えばアルコール系溶媒（例えばエタノール）中の溶液の形で用いることができる。

【0014】反応に使用するアルコールの量は、通常金属マグネシウム1モル当り、2〜100モル、好ましくは5〜50モルの範囲で選ばれる。このアルコール量が多すぎるとモルフォロジーの良好なマグネシウム化合物

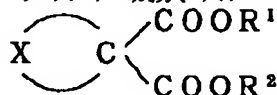
が得られにくいし、少ない場合、金属マグネシウムとの反応がスムーズに進行しない。また、ハロゲンやハロゲン含有化合物は、通常金属マグネシウム1モルに対しハロゲンとして0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上の割合で用いられる。このハロゲンの使用量が0.0001グラム原子未満では得られたマグネシウム化合物を粉砕しないで用いると、チタン担持量、触媒活性、生成ポリマーの立体規則性やモルフォロジーなどが低下するので、得られるマグネシウム化合物の粉砕処理が不可欠となり、好ましくない。またハロゲンの使用量の上限については特に制限はなく、所望のマグネシウム化合物が得られる範囲で適宜選べばよい。また、このハロゲンの使用量を適宜選択することにより、得られるマグネシウム化合物の粒径を任意にコントロールすることができる。

【0015】金属マグネシウムとアルコールとハロゲンやハロゲン含有化合物との反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲンやハロゲン含有化合物を、還流下で水素ガスの発生が認められなくなるまで、通常20〜30時間程度を要して反応させることにより、所望のマグネシウム化合物が得られる。具体的には、ハロゲンとしてヨウ素を用いる場合、金属マグネシウムとアルコールとの混合物中に固体状のヨウ素を投入したのち、加熱し還流する方法、金属マグネシウムとアルコールとの混合物中にヨウ素を含有するアルコール溶液を滴下投入後、加熱し還流する方法、金属マグネシウムとアルコールとの混合物を加熱しながら、ヨウ素を含有するアルコール溶液を滴下する方法などを用いることができる。また、いずれの方法においても、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下において、場合により、*n*-ヘキサンのような飽和炭化水素などの不活性有機溶媒を用いて行うことが好ましい。金属マグネシウム及びアルコールの投入については、最初からそれぞれ全量反応槽に必ずしも投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。この方法は、生成する水素ガスの一時的な大量発生を防止することができ、安全面から極めて望ましく、かつ反応槽の小型化が可能である上、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲンの飛沫同伴を防ぐことができる。分割する回数については、反応槽の規模を考慮して決めればよく、特に制限はないが、操作の煩雑さを考慮すると、通常5〜10回の範囲で選ばれる。

【0016】また、反応自体は、バッチ式、連続式いずれでもよく、さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムをまず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去

したのち、再び金属マグネシウムをまず少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。

【0017】このようにして得られた反応生成物はろ別したのち乾燥することにより、所望のマグネシウム化合物が得られる。このマグネシウム化合物は精製や粉碎、あるいは粒度を揃えるための分級操作などを行うことなく、次工程に用いることができる。また、このマグネシウム化合物は、マグネシウム成分、アルコール成分の他*



(式中のR¹、R²及びXは前記と同じ意味をもつ)で表わされる化合物が用いられる。この一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、シクロヘキサン-

1, 1-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロプロパン-1, 1-ジカルボン酸、2-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、3-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、4-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、2-メチルシクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、3-メチルシクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、2-メチルシクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、3-メチルシクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、2-メチルシクロプロパン-1, 1-ジカルボン酸、アダマンタン-2, 2-ジカルボン酸、ノルボルナン-2, 2-ジカルボン酸、フルオレン-9, 9-ジカルボン酸、インダン-1, 1-ジカルボン酸、インダン-2, 2-ジカルボン酸などのジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-n-プロピルエステル、ジ-n-ブチルエステル、ジ-n-ペンチルエステル、ジ-n-ヘキシルエステル、ジ-n-ヘプチルエステル、ジ-n-オクチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-2-エチルヘキシルエステル、メチルエチルエステル、エチル-n-ブチルエステルなどが挙げられる。これらの環状脂肪族のジエステル化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】前記(c)成分のチタン化合物としては、一般式



で表わされるものが用いられる。前記一般式(II)におけるR⁶は炭化水素残基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などを挙げることができる。また、R⁶が複数個存在する場合、それらは同一であってもよいし、た※50

*に、ハロゲン含有している。

【0018】本発明においては、前記(a)成分のマグネシウム化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】前記(b)成分の環状脂肪族のジエステル化合物としては、一般式

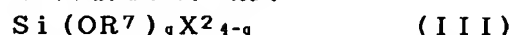
【化3】

(I)

※がいにも異なってもよい。R⁶の具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。また前記一般式(II)におけるX¹はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子のハロゲン原子であるが、これらの中で塩素原子及び臭素原子、特に塩素原子が好ましい。式中のpは0又は1~4の整数である。

【0021】前記一般式(II)で表わされるチタン化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、n-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ-n-プロポキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ-n-ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。これらのチタン化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】また、固体触媒成分の調製に、前記(a)、(b)及び(c)成分に加えて、場合により(d)成分として、一般式



(式中のR⁷は炭化水素残基、X²はハロゲン原子、q

は0又は1～3の整数である)で表わされるケイ素化合物を用いることができる。

【0023】前記一般式(III)におけるR⁷は炭化水素残基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましい炭化水素基としては、炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などを挙げることができる。また、該R⁷が複数個存在する場合、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよい。該R⁷の具体例としては、前記一般式(II)におけるR⁶の説明において例示したものを挙げることができる。

【0024】また前記一般式(III)におけるX²はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子のハロゲン原子であるが、これらの中で塩素原子及び臭素原子、特に塩素原子が好ましい。

【0025】このようなケイ素化合物の具体例としては、SiCl₄、CH₃OSiCl₃、(CH₃O)₂SiCl₂、(CH₃O)SiCl、C₂H₅OSiCl₃、(C₂H₅O)₂SiCl₂、(C₂H₅O)₃SiCl、C₃H₇OSiCl₃、(C₃H₇O)₂SiCl₂、(C₃H₇O)₃SiClなどを挙げることができるが、これらの中で特に四塩化ケイ素(SiCl₄)が好ましい。これらのケイ素化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】この所望に応じて用いられる(d)成分のケイ素化合物は、ケイ素化合物/マグネシウム化合物のモル比が、通常0.01以上、好ましくは0.10以上になるような割合で用いられる。このモル比が0.01未満では触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されず、かつ生成ポリマー粉体中の微粉量が多くなる。

【0027】前記(A)の固体触媒成分の調製は、公知の方法(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報)で行うことができる。例えば(1)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と環状脂肪族のジエステル化合物との錯化合物を、環状脂肪族のジエステル化合物及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕して、チタン化合物と反応させる方法、(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、環状脂肪族のジエステル化合物の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3)前記

(1)又は(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4)前記(1)又は(2)で得られたものに、さらに環状脂肪族のジエステル化合物及びチタン化合物を反応させる方法、(5)マグネシウム化合物又

はマグネシウム化合物と環状脂肪族のジエステル化合物との錯化合物を、環状脂肪族のジエステル化合物、チタン化合物及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕したのち、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法、(6)前記(1)～(4)で得られた化合物をハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法などによって調製することができる。

【0028】さらに、これらの方法以外の方法(特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報)によっても、前記(A)固体触媒成分を調製することができる。

【0029】また、周期表II～IV族に属する元素の酸化物、例えば酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物又は周期表II～IV族に属する元素の酸化物の少なくとも1種を含む複合酸化物、例えばシリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持させた固形物と環状脂肪族のジエステル化合物とチタン化合物とを、溶媒中で、0～200℃、好ましくは10～150℃の範囲の温度にて2分～24時間接触させることにより、固体触媒成分を調製することができる。

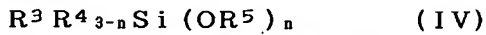
【0030】また、固体触媒成分の調製に当り、溶媒としてマグネシウム化合物、環状脂肪族のジエステル化合物及びチタン化合物に対して不活性な有機溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、あるいは炭素数1～12の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン化合物などのハロゲン化炭化水素などを使用することができる。

【0031】このようにして調製された(A)固体触媒成分の組成については、通常マグネシウム/チタン原子比が1～100、ハロゲン/チタン原子比が5～100の範囲にある。

【0032】本発明方法における触媒の(B)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルキルモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物の中でも、炭素数1～5の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム及びトリブチルアルミニウムが好適である。

【0033】本発明においては、これらの有機アルミニウム化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】本発明方法における触媒には、(C)成分としてSi-O-C結合を有する化合物が用いられる。このSi-O-C結合を有する化合物としては、例えば一般式



で表わされる有機ケイ素化合物が好ましい。

【0035】前記一般式(IV)における R^3 は環状又は分枝鎖状炭化水素残基であって、このようなものとしては、例えばアルキル基やシクロアルキル基、あるいはフェニル基又はメチル置換フェニル基のようなアリール基などが挙げられる。また、該 R^3 は、ケイ素原子に隣

接する炭素原子、すなわち、 α -位の炭素原子が二級又は三級のもの、特にこの炭素原子から3個のアルキル基が出た構造のものが好ましい。さらに、 R^3 の炭素数は3~20、好ましくは4~10である。

【0036】また、 R^4 は環状、分枝鎖状又は直鎖状炭化水素残基であって、炭素数は1~20、好ましくは1~10のものであり、 R^5 は直鎖状炭化水素残基であって、炭素数は1~4のものが好ましい。 n は2又は3である。

10 【0037】前記一般式(IV)で表わされる有機ケイ素化合物の具体例としては、次の構造式で示されるものを挙げることができる。

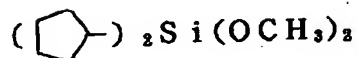
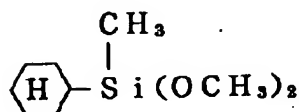
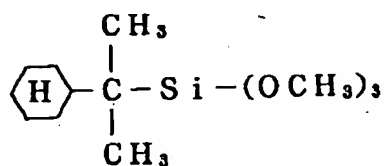
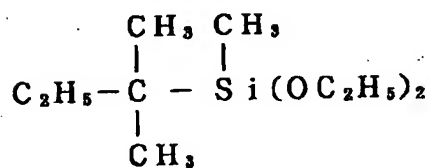
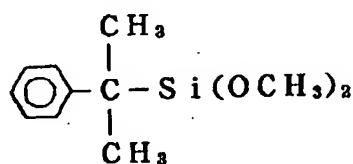
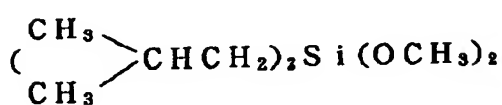
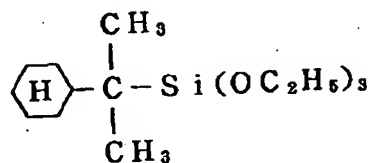
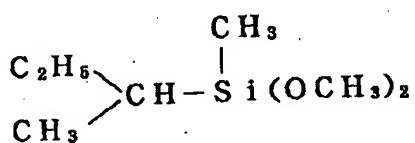
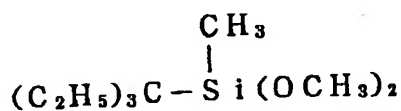
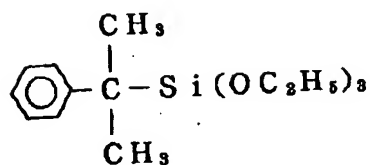
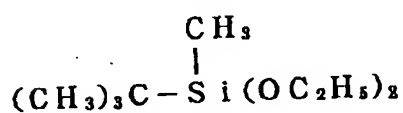
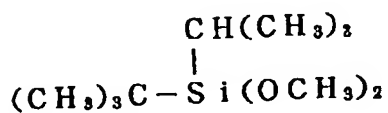
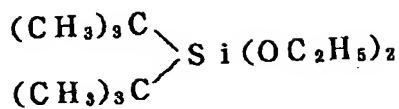
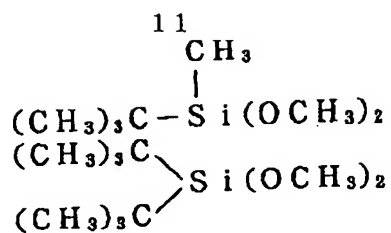
【0038】

【化4】

(7)

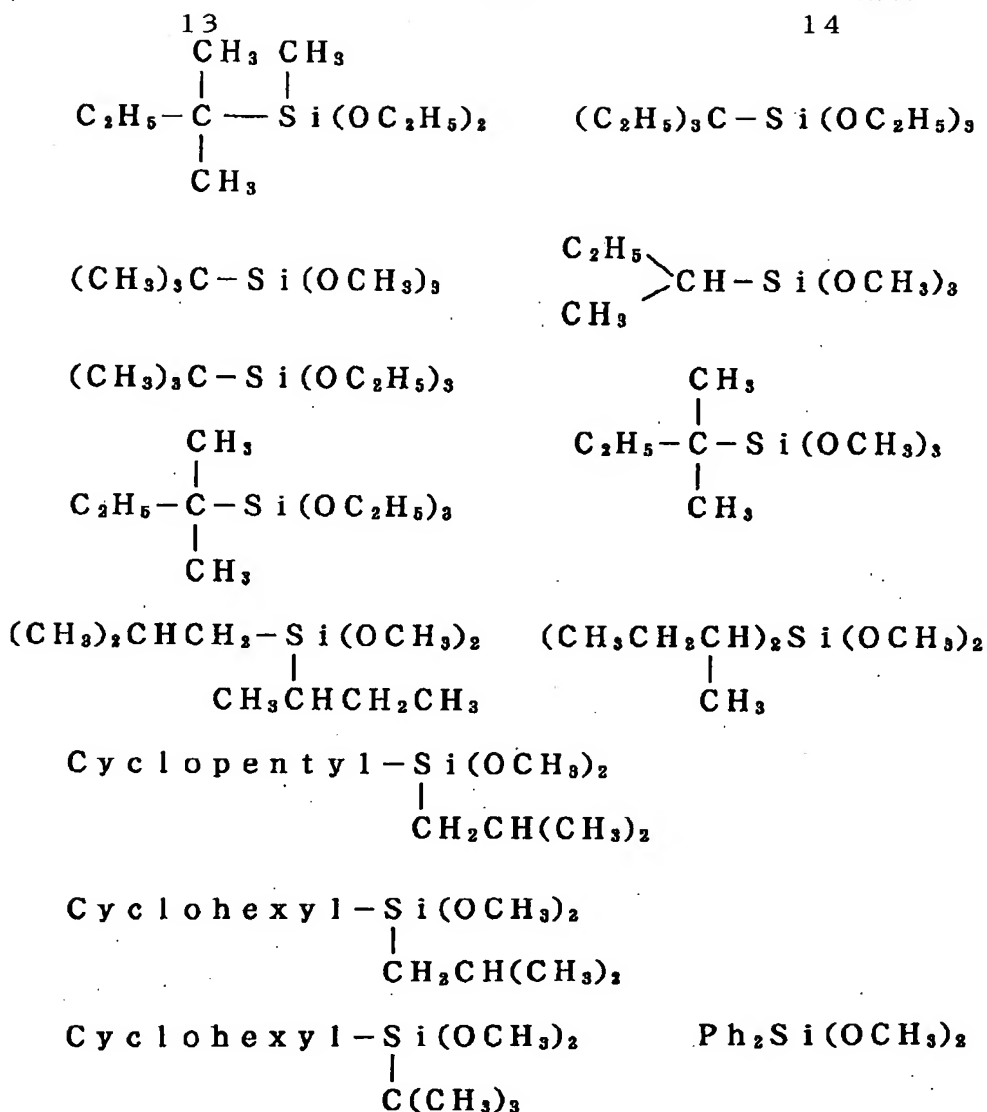
特開平6-122716

12



【0039】

* * 【化5】

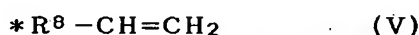


【0040】これらのSi-O-C結合を有する化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】本発明方法における触媒の成分の使用量については、(A)成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1 l 当り、通常0.0005~1 mmolの範囲になるような量が用いられ、(B)成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子比が通常1~1000、好ましくは10~500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となる。また、(C)成分の有機ケイ素化合物は、(C)有機ケイ素化合物/

(B)有機アルミニウム化合物モル比が、通常0.02~2.0、好ましくは0.05~1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性が得られない。

【0042】本発明において用いられるオレフィンとしては、一般式



(式中のR⁸は水素原子又は炭素数1~10の直鎖状若しくは分枝鎖状の炭化水素残基である)で表わされるα-オレフィンが好ましい。具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1などの長鎖状モノオレフィン類、4-メチルペンテン-1などの分枝モノオレフィン類あるいはビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0043】前記オレフィンの中で、特にエチレン及びプロピレンが好適であり、また本発明方法においては、ブタジエンなどのジエン類、その他各種オレフィン類も用いることができる。

【0044】本発明方法におけるオレフィンの重合においては、所望に応じ、まずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記(A)

*50 固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物及び

(C) Si-O-C結合を有する化合物を、それぞれ所定の割合で混合して成る触媒の存在下に、オレフィンを通常1~100℃の範囲の温度において、常圧ないし50kg/cm²・G程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、オレフィンを本重合させる。この本重合における重合形式については特に制限はなく、例えば不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合法、無溶媒による塊状重合法、あるいは気相重合法などいずれの方式も用いることができるし、また、連続重合法、非連続重合法のいずれも可能である。さらに、重合反応を一段で行ってもよいし、二段以上の多段で行ってもよい。

【0045】さらに、反応条件についてはオレフィン圧は通常常圧ないし50kg/cm²・G、反応温度は通常0~200℃、好ましくは30~100℃の範囲で適宜選ばれる。ポリマーの分子量の調節は、公知の手段、例えば重合器中の水素濃度を調整することにより行うことができる。反応時間は原料のオレフィンの種類や反応温度によって左右され、一概に定めることができないが、通常5分ないし10時間、好ましくは30分ないし5時間程度である。

【0046】また、本発明における触媒成分については、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにオレフィンを導入し、重合を行ってもよいし、接触後0.2~3時間程度熟成させたのち、オレフィンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やオレフィンなどに懸濁して供給することができる。

【0047】本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機よりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。なお、図1は本発明の実施態様の1例を示すフローチャートである。

【0048】

【発明の効果】本発明によると、触媒としてマグネシウム化合物、環状脂肪族のジエステル化合物及びチタン化合物から成る固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物とSi-O-C結合を有する化合物とを組み合わせたものを用い、オレフィンを重合させることにより、高立体規則性を有するオレフィン重合体を高収率で得ることができる。

【0049】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説

明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、立体規則性[mmmm]は次のようにして求めた。

立体規則性[mmmm]の測定方法

試料250mgを直径10mmのNMR測定用試料管に入れたのち、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10)2.6mlを入れてキャップをし、次いでアルミブロックヒーターにて140℃で試料が均一になるまで溶解して、NMR測定用試料を調製する。

測定条件

装置: 400MHz FT-NMR [日本電子(株)製]

測定温度: 130℃

測定法: プロトン完全デカップリング法

メチル基のカーボンのシグナルを用いて定量した。ベンタッドタクティシティーを[mmmm]値とした。

【0050】実施例1

(1) マグネシウム化合物(a)の調製

内容積約6lのかきまぜ機付ガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール約2430g、金属マグネシウム160g及びヨウ素16gを投入し、かきまぜながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで加熱下で反応させ、固体状マグネシウム化合物を得た。

【0051】(2) 固体触媒成分(A)の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積500mlのガラス製三つ口フラスコに、前記(1)で得られた固体状マグネシウム化合物(a)(粉碎していないもの)16g、精製ヘプタン80ml、四塩化ケイ素2.4ml及びシクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジエチルエステル2.5mlを加えた。系内を60℃に保ち、かきまぜながら四塩化チタン77mlを投入して110℃で2時間反応させたのち、固体成分を分離して精製ヘプタンで洗浄した。さらに四塩化チタン122mlを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分(A)を得た。

【0052】(3) プロピレンの重合

精製ヘプタン400mlに、前記(2)で調製した固体触媒成分(A)0.005ミリモル(チタン原子換算)、トリエチルアルミニウム(B)2.0ミリモル(A1/Ti原子比400)及びジフェニルジメトキシシラン(C)0.25ミリモル(C)/(B)モル比0.125)を加え、水素圧0.5kg/cm²・G、プロピレン圧7.5kg/cm²・G、全圧8kg/cm²・Gの条件にて、プロピレンを80℃で2時間重合した。結果を表1に示す。

【0053】実施例2

実施例1において、ジフェニルジメトキシシラン0.25ミリモルの代りにシクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.25ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様

にして実施した。結果を表1に示す。

【0054】比較例1

実施例1(2)において、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジエチルエステルの代りにシクロブタン-1, 2-ジカルボン酸ジエチルエステルを用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0055】比較例2

実施例1(2)において、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジエチルエステルの代りに、フタル酸ジエチルを用い、かつ重合温度を70℃とした以外は、実施例1 10と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0056】比較例3

実施例1(2)において、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジエチルエステルの代りにジエチルマロン酸ジエチルを用いた以外は、実施例1と同様にして実施し *

*た。結果を表1に示す。

【0057】実施例3

実施例1(3)において、ジフェニルジメトキシシラン(C) 0.25ミリモルの代りにシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(C) 0.25ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0058】実施例4

実施例1(3)において、ジフェニルジメトキシシラン(C) 0.25ミリモルの代りにシクロペンチルイソブチルジメトキシシラン(C) 0.25ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

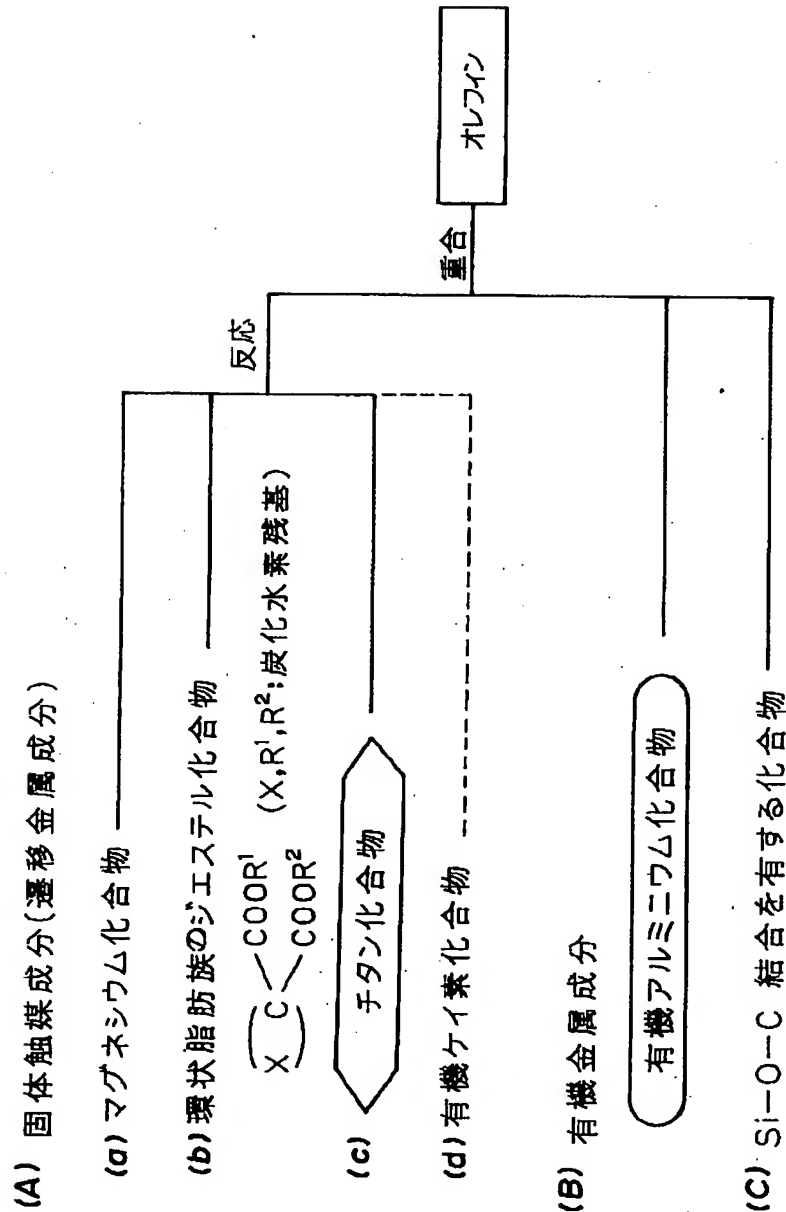
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
チタン担持量 (wt%)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	3.1	2.7
活性 (kgPP/g-Ti-2hr)	460	400	470	530	95	360	360
[η] _{THF} (ml/g)	97.0	96.5	97.5	98.0	95.4	96.1	96.7
[η] (dl/g)	1.4	1.0	1.2	1.2	0.85	1.2	0.93

【図面の簡単な説明】

※ト。

【図1】 本発明の実施態様の1例を示すフローチャー※

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年11月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】実施例5

実施例1(2)における、シクロブタン-1,1-ジカ

ルボン酸ジエチルエステルの代りにフタル酸ジエチルを用い、実施例1(3)におけるジフェニルメトキシシラン(C)の代りにシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランを用いる以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

実施例6

実施例5におけるシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランの代りにシクロペンチルイソブチルジメトキシシ

ランを用いる以外は、実施例5と同様に実施した。結果を表1に示す。

実施例7

実施例1(3)におけるジフェニルジメトキシシランの代りに2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパンを用いる以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

比較例4

実施例5におけるシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランの代りに2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパンを用いる以外は実施例5と同様に実施した。この結果を表1に示す。

【表1】

例	実 施 例							比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
チタン担持量 (wt%)	2.3	2.3	2.3	2.3	3.1	3.1	2.3	2.4	3.1	2.7	3.1
活 性 (kgPP/g-Ti-2hr)	460	400	470	530	620	670	500	95	360	360	320
[mm] (mol%)	97.0	96.5	97.5	98.0	98.1	98.7	97.5	95.4	96.1	96.7	96.8
[η] (dl/g)	1.4	1.0	1.2	1.2	1.2	1.3	0.97	0.85	1.2	0.93	0.97